

УДК 543.544 : 548 : 678

АДСОРБЦИОННО-АБСОРБЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА СИЛОХРОМАХ СО СЛОЯМИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

*Ветрова З. П., Карabanов Н. Т., Майдаченко Г. Г.,
Яшин Я. И.*

Обобщены результаты изучения овойств жидких кристаллов в варианте газовой адсорбционно-абсорбционной хроматографии. Выявлена общая закономерность в поведении жидких кристаллов, отложенных на активные адсорбенты-носители, заключающаяся в возможности расширения интервала температур существования их мезоморфного состояния.

Библиография — 94 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1678
II. Влияние различных факторов на структурную селективность термотропных жидких кристаллов	1680
III. Изучение фазовых переходов в мезоморфном состоянии смектического жидкого кристалла	1686
IV. Оценка жидкокристаллических неподвижных фаз на основе факторов полярности	1688

I. ВВЕДЕНИЕ

Жидким кристаллам (ЖК) одновременно присущи и свойства жидкостей (текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии и т. д.), и свойства твердых кристаллических тел (анизотропия, электрические, оптические и другие свойства) [1]. Фридель [2] впервые ввел понятия о мезоморфном (жидкокристаллическом) состоянии, разделив ЖК на два типа: нематический и смектический. Некоторые ЖК принадлежат к обоим типам. В этом случае вначале образуется смектическая мезофаза, когда молекулы не только располагаются параллельно друг другу, но и закрепляются в слоях; при более высоких температурах происходит переход в нематическую мезофазу, где эта дополнительная упорядоченность теряется. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию изотропной жидкости. Для холестерической мезофазы, которая считается разновидностью нематической, характерно образование особого рода «закрученной структуры» [1].

Жидкие кристаллы могут образовываться не только в процессе плавления твердого вещества (термотропные ЖК), но и в процессе его растворения (лиотропные ЖК). Химические особенности, структура и свойства низкомолекулярных ЖК приведены в обзорных работах [3—5] и монографии [6].

Жидкокристаллическое состояние характерно не только для ряда низкомолекулярных соединений, но и для высокомолекулярных. Еще в 1941 г. Каргин и Слонимский [7], а позднее Келлер [8] обратили внимание на возможность существования жидкокристаллического состояния для полимерных систем. Однако лишь в последние годы теоретическими

и экспериментальными исследованиями был установлен тот факт, что фазовый переход полимеров в мезоморфное состояние представляет собой такое же закономерное явление, как и для низкомолекулярных соединений.

Вызванное энтропийным эффектом образование жидкокристаллических полимеров за счет жесткости основной цепи описано в обзоре [9]. Жидкокристаллические системы, в которых упорядочение боковых групп возможно благодаря гибкости, а не жесткости основной цепи, рассмотрены, например, в работах [10—13]. Платэ с сотр. [14] предложили новый подход к созданию жидкокристаллических высокомолекулярных соединений термотропного типа; подход заключается в синтезе гребнеобразных полимеров, содержащих на концах боковых ответвлений мезогенные группы. Мезоморфное состояние ЖК обладает уникальным сочетанием свойств, которое обуславливает их широкое использование в оптике, голографии, квантовой электронике, для визуального наблюдения за изменением температуры всего лишь на 0,01—0,001 град, при расшифровке структуры молекул с помощью ЯМР-спектроскопии, в качестве структурных элементов живых организмов и, наконец, в качестве специфических сорбентов при хроматографическом разделении изомерных соединений. В [15] дан довольно полный обзор областей применения ЖК.

Первые же исследования хроматографических характеристик ЖК показали перспективность их использования в качестве сорбентов для газовой хроматографии [16—19]. Упорядоченное расположение молекул в температурной области мезофазы способствует разделению близкокипящих ароматических *мета*- и *пара*-изомеров. Этот эффект, впервые обнаруженный в работах [16—19] для азоксиэфиров, оказался характерным для многих ЖК; он связан с тем, что линейная форма *пара*-замещенных ароматических соединений позволяет им легче проникать в решетку ЖК и взаимодействовать более «тесно», чем *мета*- и *орто*-замещенным производным. Это свойство отмечено в ряде работ [20—27], где показано, что максимальная селективность ЖК к изомерам положения наблюдается в точке плавления и уменьшается с увеличением температуры, а сорбционная емкость хроматографической колонки также резко увеличивается при переходе ЖК из твердого состояния в мезоморфное.

В качестве высокоселективных неподвижных фаз ЖК нашли широкое применение в газовой хроматографии. Этому вопросу посвящено довольно большое число публикаций, в том числе и обзорного характера [22, 23, 28—30]. Аналитические возможности применения ряда известных, а также вновь синтезированных ЖК изучены в исследованиях советских ученых [28, 31—42]. Трудные разделения проводились на ЖК не только с применением насадочных, но и микронабивных [43] и капиллярных колонок [44—47]. Химическое модифицирование поверхности кремнезема холестерическим ЖК дает возможность использовать такие сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии [48].

Жидкие кристаллы применялись для разделения гомологов нафталина [49], полиядерных ароматических углеводородов [50, 51], стероидов [52], полициклических ароматических углеводородов до C_{24} [53], бензопирена [54], гербицидов [55] и др. В работе [56] проведено сравнение колонок с бентонами и ЖК; показано, что селективность ЖК к *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерам во многих случаях выше. Теоретические вопросы селективности ЖК рассмотрены в ряде работ [36, 57—60].

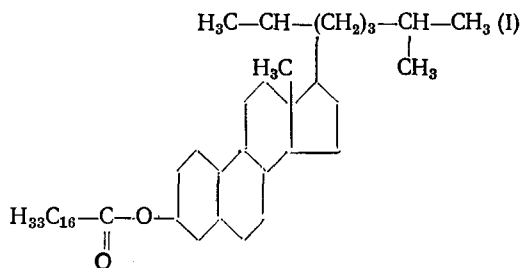
Необходимо отметить, что с помощью хроматографии возможны такие прецизионные измерения, как определение термодинамических характеристик на ЖК [58, 61—65], определение ориентационного порядка холестерических [66] и нематических ЖК [67], наблюдение эффекта

изменения селективности и сорбционной емкости хроматографической колонки с ЖК при наложении электрического поля [68—70], определение точек перехода ЖК из одного фазового состояния в другое [58].

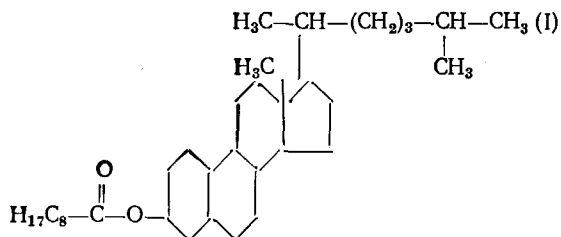
II. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТРУКТУРНУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Во всех цитированных работах, кроме [41, 42], разделение веществ проводилось за счет растворения их в пленке ЖК, отложенной на твердый инертный носитель, который практически не изменял свойств ЖК и сам не участвовал в сорбции разделяемых компонентов. Обычно применяемый малоактивный в адсорбционном отношении носитель с небольшой удельной поверхностью ($s_{уд} \sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$) нами был заменен на кремнеземный адсорбент-носитель (силохром) с $s_{уд} \simeq 10\text{—}150 \text{ м}^2/\text{г}$ [71]. При этом предполагалось, что за счет сильной адсорбции будет происходить определенная ориентация полярных молекул ЖК на поверхности адсорбента-носителя, и что эта жестко закрепленная ориентация будет сохраняться в более широком температурном интервале за счет адсорбционного поля адсорбента-носителя. Это в свою очередь позволило бы сохранить селективность ЖК к изомерам в широком диапазоне температур и при различных количествах ЖК.

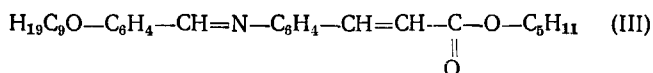
С данной целью был применен адсорбционно-абсорбционный вариант газовой хроматографии (ГААХ) [72], который является промежуточным между газоадсорбционным и газожидкостным вариантами и предполагает удерживание за счет и адсорбции, и растворения (абсорбции) образца в пленке жидкой фазы, нанесенной на адсорбент-носитель. Исследованы ЖК нематического и смектического типов, а также холестерические формы нематических ЖК: олеат холестерина



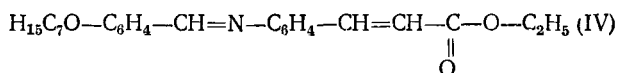
пеларгонат холестерина



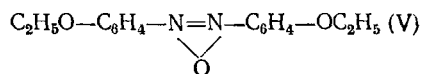
n-*n*-Нонилоксибензаль-*n*-амиловый эфир *n*'-аминокоричной кислоты



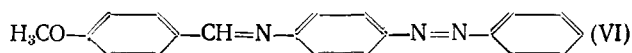
n-*n*-гептилоксибензаль-*n*-этиловый эфир *n*'-аминокоричной кислоты



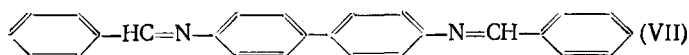
4,4'-дизтоксиязоксibenзол



n-анилальаминоазобензол



n,n'-дибензальдибензидин



Температуры фазовых переходов и температура осветления $t_{\text{осв}}$ для ЖК (I) — (VII) приведены ниже:

ЖК	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
t , °C	19 (сх)	78 (сх)	80 (тс)	120 (тс)	135 (тн)	147 (тн)	234 (тн)
$t_{\text{осв}}$, °C	33,5	91,5	135	156	165	183	260

(в обозначениях температур фазовых переходов применяются следующие символы фаз: т — твердая, с — смектическая, н — нематическая, х — холестерическая).

В качестве носителей ЖК применили специфические макропористые адсорбенты-силохромы [73] с $s_{\text{уд}}$, равными 120, 150, 80, 50, 30 и 10 м²/г, неспецифический адсорбент углеродного типа — сажу ПМ-15, молекулярные сита СаА ($s_{\text{уд}} \approx 800$ м²/г). Размеры колонки — 100 × 0,3 см, линейная скорость азота 17 см/с. Для целей сравнения ЖК наносились также на обычные малоактивные носители: хроматон ($s_{\text{уд}} = 1$ м²/г) и пористый тефлон ($s_{\text{уд}} = 8$ м²/г).

Экспериментальные измерения температурных зависимостей удерживаемых объемов (V_g) на ЖК, нанесенных на адсорбенты-носители, подтвердили первоначальные предположения. На рис. 1а представлена температурная зависимость $\lg V_g$ изомеров ксилола на пеларгонате холестерина, нанесенного на хроматон ($s_{\text{уд}} \approx 1$ м²/г) в количестве 6 масс. % (толщина пленки $\sigma \approx 60$ нм). Как видно из рис. 1а, характер этих кривых подчиняется общеизвестному представлению о фазовых переходах ЖК при изменении температуры, а именно: на графике ясно выражены три области фазового состояния пеларгоната холестерина: твердая, жидкокристаллическая (мезофаза) и жидкая (изотропная область). Переход пеларгоната холестерина из твердого состояния в мезоморфное сопровождается резким увеличением V_g сорбатов, т. е. в точке плавления при 78°С времена удерживания возрастают в ~5 раз. В области мезофазы (78—91,5°С) при дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение V_g . При переходе пеларгоната холестерина в изотропную жидкость опять имеет место рост параметров удерживания, но в меньшей степени. В точке осветления (91,5°С) ЖК селективность разделения (величина α , равная отношению исправленных времен удерживания *пара*- и *мета*-изомеров) уменьшается. Если в области твердого состояния пеларгоната холестерина значения V_g ксилолов близки и изо-

меры не разделяются, то в области мезофазы величины V_g различаются и ксилолы разделяются (рис. 1а).

Таким образом, максимальная селективность пеларгоната холестерина по отношению к *мета*- и *пара*-изомерам проявляется в точке перехода ЖК в жидкокристаллическое состояние и затем монотонно падает по мере приближения к точке осветления. При отложении того же количества ЖК (6 масс.%) на активном сорбенте — силохроме С-80 ($s_{уд} \cong \cong 80 \text{ м}^2/\text{г}$) с толщиной пленки $\sigma \cong 0,7 \text{ нм}$ характер кривых фазовых переходов сильно изменяется. Как видно из рис. 1б, в области температур

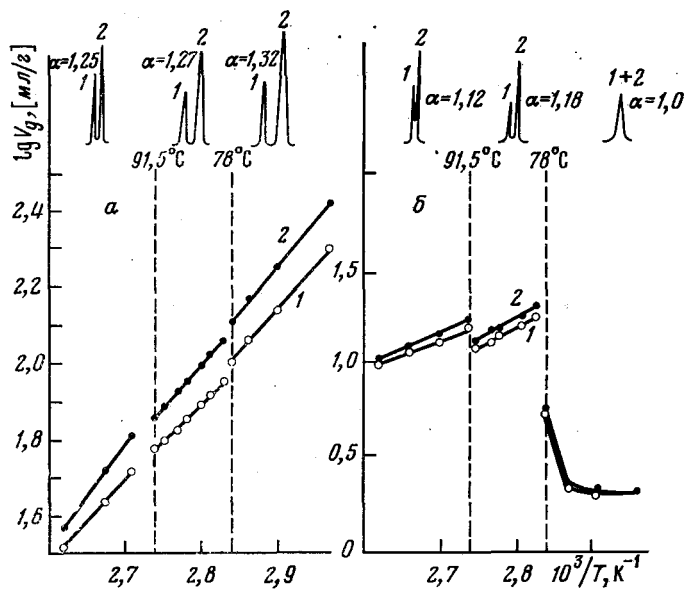


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма объема удерживания ($\lg V_g$) изомеров ксилола на дегидроксилированных силохроме С-80 (а) и хроматоне (б) с 6 масс.% пеларгоната холестерина; 1 — *м*-ксилол, 2 — *п*-ксилол. Указаны коэффициенты разделения (α) для пары компонентов при разных температурах [71]

перехода (II) в мезофазу не наблюдается резкого скачкообразного изменения параметров удерживания сорбатов. Наоборот, во всем исследуемом интервале с увеличением температуры наблюдается падение объемов удерживания. Эта закономерность наблюдалась [71] также для монослоев (III) и (V) на силохроме С-80.

Наибольший интерес вызывает сохранение достаточно высокой селективности на таких сорбентах во всем температурном интервале жидкокристаллического состояния вещества. Исходный адсорбент-носитель не разделяет изомеров ксилола, поэтому вся селективность разделения обусловлена пленкой ЖК. Этот необычный эффект подробно изучен нами [71, 74, 75] при различных соотношениях ЖК и адсорбента-носителя, т. е. было исследовано влияние толщины пленки ЖК на эффект фазовых переходов; кроме того, исследовано влияние величины удельной поверхности адсорбента-носителя на этот эффект при сохранении химической природы поверхности адсорбента-носителя на примере как специфических, так и неспецифических адсорбентов.

Можно было предположить, что эффект сохранения высокой селективности имеет место только при небольших количествах жидкой фазы,

т. е. для тонких пленок ЖК, а с увеличением толщины пленки ЖК на силохроме С-80 будет наблюдаться (как и в случае с малоактивным носителем — хроматоном) резкое увеличение параметров удерживания сорбата при переходе (II) в мезофазу. Однако при исследовании образцов силохрома С-80 с содержанием (II) от 0,5 до 120 масс. % изломов на зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ не обнаружено. Это можно объяснить тем, что повышение температуры не приводит к фазовым переходам, т. е. слои ЖК находятся в адсорбированном состоянии, и энергия адсорбции превышает кинетическую энергию молекул ЖК, соответствующую данной температуре. В точке осветления ЖК тоже практически не наблюдается изменений в объемах удерживания.

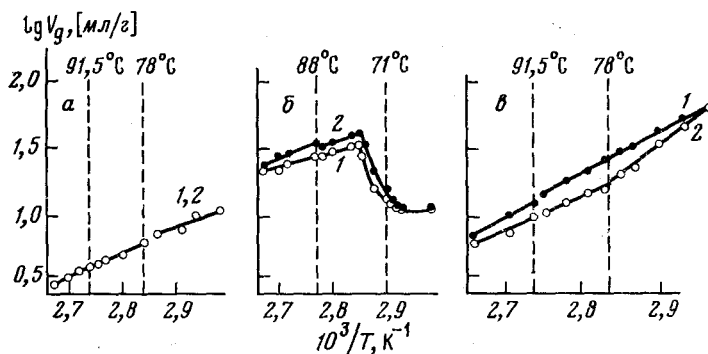


Рис. 2. Температурная зависимость $\lg V_g$ изомеров ксилола на дегидроксилированном хроматоне с 1 масс. % (а) и 12 масс. % (б) пеларгоната холестерина и на том же сорбенте с 6 масс. % аэросила, диспергированного в пеларгонате холестерина (в) [74]; 1, 2 — см. рис. 1

Следовательно, ЖК на поверхности силохрома С-80 в количестве 6 масс. % не имеет фазовых переходов в интервале от 60 до 107° С. Такое же поведение ЖК наблюдается и на хроматоне, если на его поверхность отложить небольшое количество жидкой фазы. Например, при содержании 1 масс. % ЖК на хроматоне (рис. 2а) наблюдается практически монотонное уменьшение характеристик удерживания с увеличением температуры колонки (по аналогии с силохромом); однако в этом случае разделения изомеров ксилола не наблюдается даже в области мезофазы.

Подобные закономерности наблюдались авторами [76], когда при уменьшении количественного содержания *n,n'*-метоксиэтоксизоксибензола на хромосорбе Р до 1,2 масс. % селективность ЖК по отношению к *мета*-, *пара*-изомерам резко снижалась. При увеличении содержания (II) до 6 масс. % (рис. 1а) и до 12 масс. % (рис. 2б) на хроматоне наблюдается скачкообразное увеличение характеристик удерживания при переходе ЖК в мезофазу.

При нанесении ЖК на силохром С-80 (адсорбент с большой удельной поверхностью и высоким адсорбционным потенциалом), по-видимому, происходит определенная ориентация и упорядочение расположения молекул ЖК на поверхности адсорбента-носителя за счет его адсорбционного поля. При дальнейшем увеличении количества ЖК на силохроме его молекулы ориентируются относительно тех молекул ЖК, которые уже находятся в упорядоченном состоянии. Эта ориентация, вероятно, близка к ориентации молекул в жидкокристаллическом состоянии, поэтому селективность разделения высокая. За счет сильного адсорбционного поля поверхности адсорбента-носителя данное упорядоченное состояние сохраняется в широком интервале температур (рис. 1б). Если

мета- и пара-изомеры ксилола на хроматоне (рис. 1а) разделяются только в точке плавления (II), то на силохроме (рис. 1б) ксилолы разделяются во всем диапазоне заданных температур.

Таким образом, ЖК, отложенные в больших количествах (более 6 масс.%) на инертных носителях с низкой удельной поверхностью, селективны лишь в узком диапазоне температур, т. е. анизотропная (мезоморфная) область является единственным температурным интервалом возможного применения ЖК. Сорбенты же на основе ЖК и активного адсорбента с высокой удельной поверхностью селективны в широком диапазоне температур.

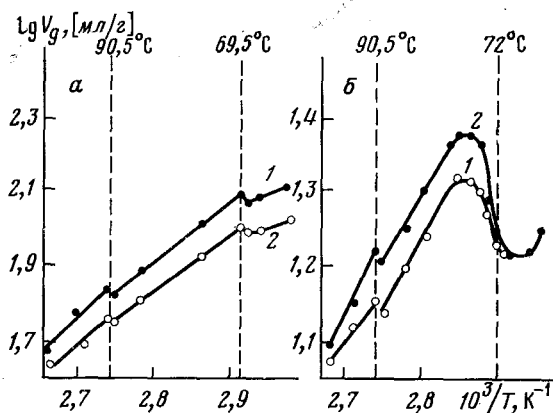


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg V_g$ изомеров ксилола на дегидроксилированных силохромах С-50 с 30 масс.% и С-10 с 6 масс.% пеларгоната холестерина [74]; 1, 2 — см. рис. 1

Для достижения определенной ориентации и упорядоченного расположения молекул ЖК кроме высокого адсорбционного потенциала большую роль играют величины удельной поверхности адсорбента-носителя. На рис. 3 представлены температурные зависимости $\lg V_g$ изомеров ксилола на силохромах с различной величиной $s_{уд}$. Так, с уменьшением $s_{уд}$ силохрома до 50 м²/г (рис. 3а) наблюдается уже большой избыток трехмерности твердого ЖК, на что указывает фазовый переход при 69,5°С. Имеет место и фазовый переход при 90,5°С, когда происходит превращение конденсированной пленки в жидкость. С уменьшением $s_{уд}$ силохрома до 10 м²/г (рис. 3б) характер кривых зависимости подчиняется известному представлению о фазовых переходах ЖК; однако переход из твердого состояния в мезофазу не такой резкий, как в случае хроматона (см. рис. 1а).

На примере ЖК (II), нанесенного на носители с различной величиной $s_{уд}$, была получена [74] температурная зависимость структурной селективности; максимальное значение коэффициента разделения (α) наблюдается для (II), нанесенного на силохром С-150 ($s_{уд}=153$ м²/г).

В работе [74] изучено влияние химической природы и геометрической структуры поверхности адсорбента-носителя на мезоморфное состояние термотропного ЖК. На силохромах — адсорбентах одной природы, но с разной химией поверхности (гидроксилированный, дегидроксилированный и силанизированный силохром), модифицированных пеларгонатом холестерина, изучены температурные зависимости характеристик удерживания изомеров ксилола. На силанизированном силохроме С-80 с монослоем (6 масс.%) ЖК обнаружено, что изомеры ксилола не разделяются во всем заданном интервале температур (рис. 4а). Это можно объяснить тем, что силанизированный, т. е. обработанный гексаметилдисилазаном, силохром неполярен, и на нем адсорбция мо-

лекул ЖК сильно уменьшается в отличие от гидроксильированного силохрома; поэтому при содержании ЖК в количестве 6 масс. % упорядоченной ориентации молекул ЖК на поверхности адсорбента не происходит; изомеры ксилола не разделяются. На предельно гидроксильированном (сплошное покрытие из ОН-групп) силохrome с монослоем (II) (рис. 4б) изомеры ксилола разделяются так же полностью, как и в случае дегидроксильированного (ОН-группы удалены с поверхности прокаливанием при 1000°C) силохрома (рис. 1б). Этот факт подтверждает предположение о том, что в упорядоченном параллельном расположении молекул ЖК большую роль играет природа поверхности, т. е. природа адсорбционных сил адсорбента-носителя.

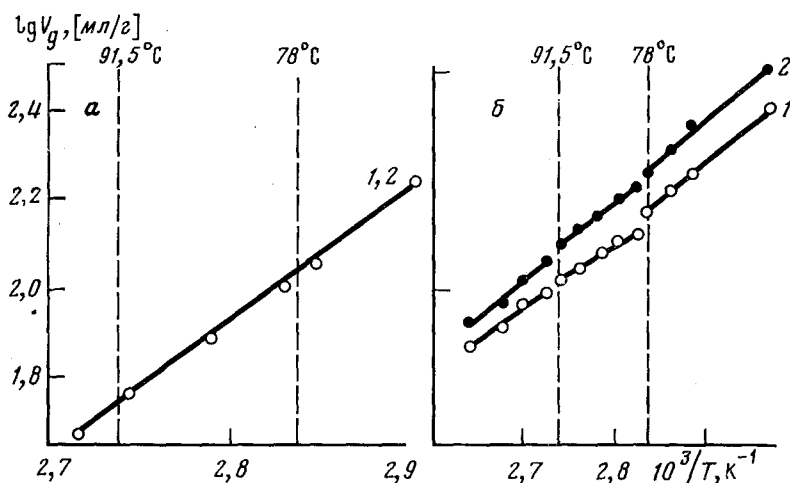


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg V_g$ изомеров ксилола на силанизированном (а) и гидроксильированном (б) силохrome C-80 с 6 масс. % (а), 15 масс. % (б) пеларгоната холестерина [74]; 1, 2 — см. рис. 1

На рис. 5 представлены температурные зависимости $\lg V_g$ на носителях, сильно отличающихся один от другого по химической природе. Так, на пористом тефлоне (неполярном адсорбенте со слабо адсорбирующей поверхностью) ярко выражен переход ЖК из твердого в мезоморфное состояние, однако изомеры ксилола не разделяются даже в области мезофазы (рис. 5а). При замене подложки на неспецифический углеродный адсорбент — сажу ПМ-15 ($s_{уд} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$) нет резкого скачкообразного изменения параметров удерживания (рис. 5б). Здесь плавление ЖК происходит постепенно, а не скачкообразно, причем точка плавления ЖК смещается в область низких температур. Это можно объяснить тем, что пленка ЖК на поверхности углеродного адсорбента подвергается воздействию его адсорбционного поля, поэтому физические свойства пленки отличаются от свойств объемной жидкости [77]. При использовании в качестве носителя молекулярных сит СаА ($s_{уд} \approx 800 \text{ м}^2/\text{г}$) для тонкой пленки (II) не наблюдается фазовых переходов при 78 и $91,5^{\circ}\text{C}$, и ЖК существует в форме «конденсированной» пленки (рис. 5в). При 95°C и выше ЖК не проявляет селективности к *мета*- и *пара*-изомерам, что, по-видимому, указывает на отсутствие ориентированного расположения молекул ЖК на поверхности молекулярных сит СаА. В интервале 60 — 95°C селективность ЖК монотонно убывает.

При внесении в ЖК высокодисперсного кремнезема — аэросила в соотношении $1:1$, т. е. при отложении 6 масс. % ЖК и 6 масс. % аэросила

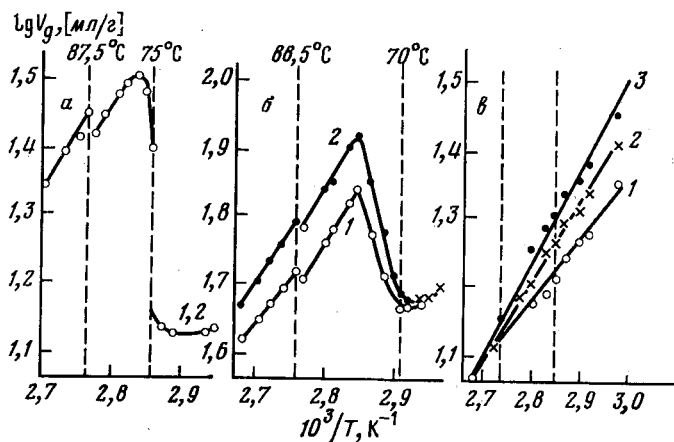


Рис. 5. Температурная зависимость $\lg V_g$ изомеров ксилола на пористом тефлоне с 6 масс. % (а), саже ПМ-15 с 25 масс. % (б) и на молекулярных ситах СаА с 6 масс. % пеларгоната холестерина (в) [74]; 1, 2 и 3 — соответственно *м*-, *п*- и *о*-ксилолы

на хроматоне, также не отмечено заметных фазовых переходов при 78 и 91,5° С (рис. 2в), а характер поведения аналогичен наблюдаемому при нанесении 30 масс. % на силихром С-80. Однако максимальная селективность прослеживается лишь при 78° С (рис. 2в).

Таким образом, высокая структурная селективность к изомерам положения, низкая вязкость в области нематического и смектического мезоморфных состояний, а также высокая термостабильность некоторых ЖК позволяет рекомендовать их для разделения сложных химических соединений.

III. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕЗОМОРФНОМ СОСТОЯНИИ СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

У термотропных смектических (мылоподобных) жидких кристаллов (СЖК) различают несколько модификаций [78]. Смектическая мезофаза А (S_A) представляет собой свободно перемещающиеся относительно друг друга слои. Мезофаза S_A является самой высокотемпературной и наименее «организованной» среди СЖК. Смектическая мезофаза В (S_B) представляет собой более упорядоченную по сравнению с S_A фазу. Смектическая мезофаза С (S_C) аналогична мезофазе S_A , но отличается от нее наклоном молекулярных осей.

В дополнении к физическим методам исследования ЖК возможно применение варианта ГААХ для изучения фазовых переходов СЖК в мезоморфном состоянии. При изучении закономерностей удерживания изомеров ксилола на ЖК (III), нанесенном на хроматон в количестве 10 масс. %, было обнаружено [79], что этот СЖК проявляет полиморфизм (рис. 6а), а именно: в области мезоморфного состояния (80—135° С) на графике видны три излома, соответствующие смектическим состояниям А, С и S. Как указывалось выше, фазовые состояния А, С и S отличаются друг от друга различным расположением молекул в смектических слоях [78], в связи с чем трижды наблюдается рост параметров удерживания сорбата.

Наличие полиморфизма у жидкокристаллического состояния исследуемого вещества подтверждается микроскопическим и дифференциаль-

но-термическим анализами (ДТА). На рис. 7 приведены термограммы нагревания и охлаждения ЖК (III); хорошо виден пик при 93°C , соответствующий переходу одной жидкокристаллической модификации в другую [79]. Пики на термограмме при 74°C и 135°C соответствуют плавлению и переходу в изотропную жидкость. Из ДТА следует, что вещество

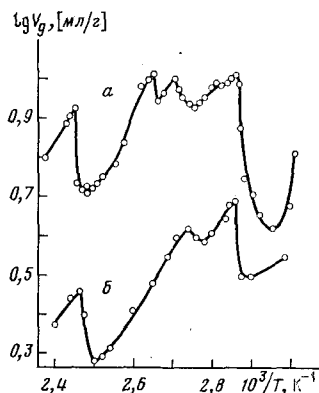


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость $\lg V_g$ *n*-ксилола на дегидроксилированном хроматоне с 10 масс. % (а) и 3 масс. % (б) *n*-*n*-нонилоксибензаль-*n*-амилового эфира *n*-аминокоричной кислоты [79]

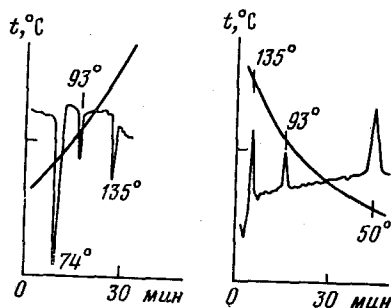


Рис. 7

Рис. 7. Термограммы нагревания и охлаждения для *n*-*n*-нонилоксибензаль-*n*-амилового эфира *n*-аминокоричной кислоты [79]

имеет две модификации. Однако микроскопический анализ (рис. 8) показывает наличие трех модификаций. Еще один полиморфный переход происходит при 101°C . В соответствии с классификацией Закмана [80], исследуемое вещество имеет смектические А, С и S модификации, суще-

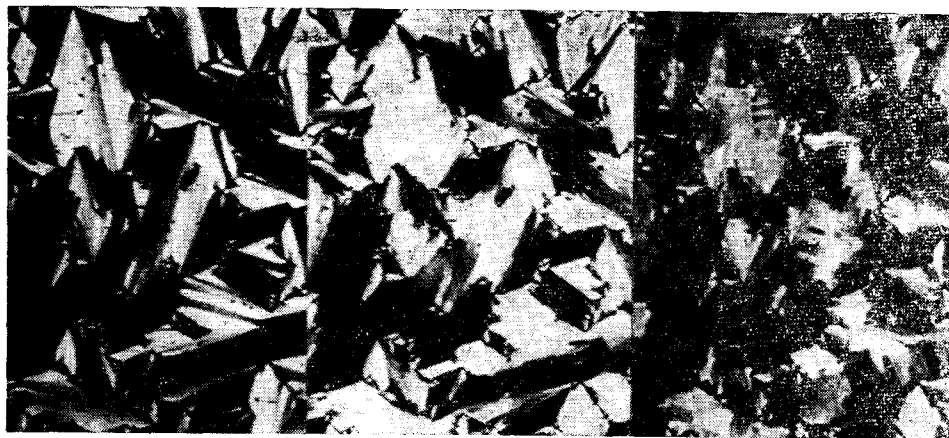


Рис. 8. Текстуры жидкокристаллического состояния *n*-*n*-нонилоксибензаль-*n*-амилового эфира *n*-аминокоричной кислоты [79]

ствующие в интервалах $135\text{—}101^{\circ}\text{C}$, $101\text{—}93^{\circ}\text{C}$ и $93\text{—}74^{\circ}\text{C}$ соответственно (рис. 8). Возможно, что переход $S_A\text{—}S_C$, не отмеченный на кривой ДТА второго рода, или во всяком случае, тепловой эффект, соответствующий этому переходу, мал.

С уменьшением количественного содержания ЖК на хроматоне, т. е. в случае тонкой пленки (рис. 6б), на графике наблюдается лишь два излома. Из рис. 6б также видно, что при понижении количественного содержания ЖК на твердом носителе температура фазового перехода смещается в область низких значений температур; при этом селективность к изомерам положения падает. Подобные закономерности наблюдались авторами [76] при исследовании термотропного ЖК *n*-н-метоксизтоксизоксифензола.

IV. ОЦЕНКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ФАКТОРОВ ПОЛЯРНОСТИ

Существующие методы оценки полярности неподвижных фаз достаточно подробно рассмотрены в обзорах [81—83]. Из всех известных методов наибольшее признание получил метод, предложенный Роршнайдером [84] и усовершенствованный Мак-Рейнольдсом [85]. Представляло интерес оценить изученные ЖК по селективным свойствам как неподвижные фазы (НФ) с уникальными хроматографическими свойствами.

Нами была сделана попытка [86] классификации таких сорбентов переменной селективности по аналогии с методами, используемыми в газожидкостной хроматографии. На основании результатов проведенных исследований проверена возможность применения метода Брауна [87] и системы факторов полярности Роршнайдера [88]. Мерой полярности НФ по Роршнайдеру [88] является разность индексов Ковача [89] на исследуемой и стандартной НФ.

Полярность сорбентов на основе силохромов и ЖК определялась нами как разность индексов Ковача на сквалане и на исследуемом сорбенте:

$$\Delta I = I_{\text{иссл}} - I_{\text{скв}}$$

Суммарная величина

$$\sum \Delta I = ax + by + cz + du + es \quad (1)$$

характеризует полярность НФ, а члены суммы — степень взаимодействия каждого эталонного вещества (бензола, этанола, метилэтилкетона, нитрометана, пиридина) с НФ. Коэффициенты полярности анализируемых веществ (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) должны сохранять постоянное значение на различных НФ [90]. Авторами [91] для оценки селективности НФ при разделении позиционных изомеров введен в уравнение (1) дополнительный член, характеризующий селективность мезофазы по отношению к *мета*- и *пара*-изомерам.

На основании уравнения (1) в работе [86] определены факторы полярности при различных фазовых состояниях следующих ЖК: (II), (V), (III). Данные представлены в табл. 1. Для сравнения там же приведены факторы полярности адсорбентов-носителей.

Как уже было отмечено, характер кривых температурной зависимости V_g для некоторых изомеров органических соединений не подчиняется классическому представлению о фазовых переходах ЖК с изменением температуры, а именно: характеристики удерживания уменьшаются с повышением температуры колонки. Действительно, как видно из табл. 1, для силохрома С-80, содержащего мономолекулярный слой пеларгоната холестерина (0,754 мг/м²), с повышением температуры колонки наблюдается уменьшение факторов полярности.

Система коэффициентов Роршнайдера является классификацией, в которой кроме электронной учитывается протонная донорно-акцептор-

ТАБЛИЦА 1

Факторы полярности (x , y , z , u , s) и условная хроматографическая полярность (P) сорбентов на основе кремнезёмов и ЖК (стандарт — сквалан, t — температура колонки)

ЖК	t , °C	x	y	z	u	s	P
Силохром С-80							
—	200*	1,30	7,36	8,05	5,04	9,20	31
—	200	0,40	4,05	5,80	3,15	6,90	8
(III)	100	0,21	5,06	3,43	2,31	2,92	12
(III)	135	0,26	5,16	2,88	2,43	3,80	10
(III)	165	0,30	6,16	2,86	2,23	5,21	6
(II)	63	0,26	4,14	2,93	2,89	—	28
(II)	78	0,17	2,36	2,86	0,84	—	14
(II)	91,5	0,01	1,81	2,10	0,73	—	11
Хроматон							
(V) **	63	1,55	3,35	2,19	3,78	3,40	28
(V) **	120	1,51	2,96	2,13	3,53	2,67	20
(V) **	150	1,75	2,16	2,21	3,55	2,87	18
(II) ***	63	0,26	4,14	3,03	2,79	—	27
(II) ***	78	0,34	4,70	3,83	3,86	—	29
(II) ***	91,5	0,31	3,40	4,07	3,32	—	15

* Использовали гидроксिलированный адсорбент-носитель, в остальных случаях — дегидроксिलированный.

** $a_{ЖК} = 0,052$ мг/м².

*** $a_{ЖК} = 0,009$ мг/м², в остальных случаях — 0,754 мг/м².

ная активность фаз к сорбатам, а также ориентационное взаимодействие между ними. Так, у донора и акцептора электронов, характеризующих удержание бензола (x) и нитрометана (u) соответственно, резко уменьшаются факторы полярности при переходе (II) из твердого в жидкокристаллическое состояние и далее в изотропную жидкость. У донора протонов, характеризующего удержание этанола (y), факторы полярности резко изменяются при переходе этого ЖК из твердого в мезоморфное состояние.

Условная хроматографическая полярность такого сорбента (табл. 1), оцениваемая нами по конкретно рассматриваемой паре соединений (бензол — циклогексан), также уменьшается с увеличением температуры колонки. На этом же ЖК, но отложенном на инертный носитель хроматон, большее значение факторов полярности наблюдается в точке перехода ЖК из твердого состояния в мезоморфное (78°С); при этом характеристики удерживания, в частности времена удерживания, возрастают в ~5 раз. При 78°С условная хроматографическая полярность также имеет наибольшее значение.

Если сравнить величины факторов полярности на гидроксिलированном и особенно на дегидроксилированном силохромах с этими же силохромами, но модифицированными ЖК, то можно видеть, что на последних факторы полярности сильно уменьшаются и преимущественно для коэффициента полярности z (метилэтилкетона), характеризующего ориентационное взаимодействие. Среди исходных силохромов высокая способность к ориентационному взаимодействию наблюдается для гидроксилированного силохрома, несущего на своей поверхности полный покров гидроксильных групп и относящегося к адсорбентам II типа по классификации Киселева [92]. При исключительно высоких значениях фактора полярности s константа a , характеризующая дисперсионное взаимодействие на гидроксилированном силохроме, невелика. Изменение

химии поверхности гидроксированного силохрома, а именно: дегидроксилирование силохрома (термообработка при 1000°С) и модифицирование ЖК, приводит к резкому уменьшению всех констант полярности.

Наряду с методом Роршайндера, позволяющим учитывать различные межмолекулярные взаимодействия, применяется метод Брауна [87], который впервые в газовой хроматографии воспользовался треугольной диаграммой Гиббса — Розенбома для наглядной оценки свойств НФ. Этот метод предусматривает использование треугольного графика, на осях которого отложены доли удерживания, представляющие собой отношения удельного удерживаемого объема одного из эталонных сорбатов к сумме объемов трех эталонных сорбатов. В качестве последних используются системы: *n*-гексан — этанол — метилэтилкетон, или *n*-гексан — нитрометан — пиридин, т. е. неполярное соединение — донор — акцептор электронов.

В том случае, когда удерживание всех элементов определяется из одной хроматограммы, доля удерживания может быть рассчитана непосредственно на основе исправленных времен удерживания (t_r) [93]:

$$F = t_r / (t_r' + t_r'' + t_r'''). \quad (2)$$

Для исходных и модифицированных ЖК кремнезёмов наибольшее значение имеет величина доли удерживания метилэтилкетона; следовательно, донорно-акцепторное взаимодействие вносит основной вклад в удерживание. Кроме того, нами показана возможность использования в качестве эталонных сорбатов наряду с *n*-гексаном более сильного донора электронов — пиридина и более сильного акцептора — нитрометана. Для всех образцов сорбентов наибольшее значение имеют величины доли удерживания пиридина, что опять свидетельствует о преимущественном вкладе в удерживание донорно-акцепторных взаимодействий сорбат — сорбент.

Чтобы оценить возможности практического применения констант полярности, найденных для сорбентов на основе кремнезёмов и ЖК, необходимо сопоставить полученные данные с литературными для известных НФ. Такое сопоставление позволяет выявить аналоги НФ и проиллюстрировать возможность замены последних сорбентами на основе кремнезёмов и жидкокристаллических систем. Для сравнения были использованы данные работы [94], автор которой характеризует по полярности НФ, наиболее часто применяемые в практике газовой хроматографии. Для иллюстрации в табл. 2 приведена часть таких данных. Как видно из табл. 2, сорбент на основе хроматона и ЖК (IV) в одной хроматографической колонке при различных температурах, а, следовательно, в различных фазовых состояниях, может заменить три сорбента: полифениловый эфир OS-124, СКФТ-100 и OV-17.

ТАБЛИЦА 2

Факторы полярности некоторых НФ и сорбентов на основе хроматона и СЖК (V)

НФ, сорбент	$t, ^\circ\text{C}$	x	y	z	u	s
OV-17	100	2,08	3,85	3,62	5,33	3,45
Сорбент	63	1,55	3,35	2,19	3,78	3,40
СКФТ-100	100	1,57	1,96	2,05	3,13	2,17
Сорбент	120	1,51	2,96	2,13	3,53	2,67
OS-124	100	1,75	2,27	2,34	3,26	2,84
Сорбент	150	1,75	2,16	2,12	3,55	2,87

Таким образом, применение ЖК в качестве НФ позволяет, не уменьшая диапазона регулирования селективности, сократить число НФ, используемых в газовой хроматографии. Кроме того, оценка кремнеземных адсорбентов и модифицированных на их основе сорбентов, приведенная по характеристикам удерживания эталонных соединений, позволяет обоснованно подойти к выбору модифицированного сорбента для решения конкретной аналитической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray G. W. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. London: Acad. Press, 1962.
2. Friedel G. *Ann. Phys.*, 1922, B. 19, S. 273.
3. Усольцева В. А., Чистяков И. Г. *Успехи химии*, 1963, т. 32, с. 1124.
4. Чистяков И. Г. *Жидкие кристаллы*. М.: Наука, 1966.
5. Ковшов Е. И., Блинов Л. М., Титов В. В. *Успехи химии*, 1977, т. 66, с. 753.
6. де Жен П. *Физика жидких кристаллов*. М.: Мир, 1977.
7. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. *Ж. физ. химии*, 1941, т. 15, с. 1022.
8. Sanderman I., Keller A. J. *Polymer. Sci.*, 1956, v. 19, p. 401.
9. Папков С. П. *Высокомолекулярные соединения*, 1977, т. А19, с. 3.
10. Америк Ю. Б., Константинов И. И., Кренцель Б. А., Малахов Е. М. Там же, 1967, т. А9, с. 2591.
11. Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Там же, 1969, т. А11, с. 2528.
12. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Там же, 1971, т. А13, с. 425.
13. Шибаев В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1974.
14. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. *ДАН СССР*, 1976, т. 227, с. 1412.
15. Borel J., Labrunie G., Robert J. J. *Phys. (France)*, 1975, C1, p. 36; C1, p. 215.
16. Kelker H. *Ber. Bunsenges.*, 1963, B. 67, S. 698.
17. Kelker H. Z. *Anal. Chem.*, 1963, B. 198, S. 254.
18. Dewar M., Schroeder J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 5235.
19. Dewar M., Schroeder J. P. *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 3485.
20. Barrall E. M., Porter R. G., Johnson J. F. J. *Chromatogr.*, 1966, v. 21, p. 392.
21. Chow L. C., Martire D. E. *J. Phys. Chem.*, 1969, v. 77, p. 1127.
22. Brown G. H. *Anal. Chem.*, 1969, v. 41, p. 268.
23. Kelker H., Scivizhoffen E. *The Use of Liquid Crystals in Gas Chromatography. Advances Chromatogr.*, v. 6. Ed. Giddings J. C. N. Y.: Dekker, 1968, p. 247.
24. Andrews M. A., Schroeder D. C., Schroeder J. P. *J. Chromatogr.*, 1972, v. 71, p. 233.
25. Grushka E., Solsky J. F. *Ibid.*, 1975, v. 112, p. 145.
26. Wasik S., Chesler S. *Ibid.*, 1976, v. 122, p. 451.
27. Witkiewicz Z. *Wiad. Chem. (Poland)*, 1977, v. 31, p. 19.
28. Вигалок Р. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИ нефтехимических процессов, 1972.
29. Kraus G., Winterfeld A. *Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Ges. und sprachwiss. Reihe (DDR)*, 1978, B. 27, № 5, S. 83.
30. Witkiewicz Z. *Przem. Chem. (Poland)*, 1979, v. 58, p. 407.
31. Вигалок Р. В., Цыбулевский А. М., Вигдергауз М. С. *Нефтепереработка и нефтехимия*. Спец. выпуск, посвященный XI Междунар. газовому конгрессу. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1970, с. 166.
32. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. *Нефтехимия*, 1971, т. 11, с. 141.
33. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. В сб.: *Газовая хроматография*. М.: НИИТЭХИМ, 1970, с. 38.
34. Вигалок Р. В., Сейчасова Г. А., Палихов Н. А., Майдаченко Г. Г., Вигдергауз М. С. В сб.: *Успехи газовой хроматографии*. Казань: Изд. ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 1973, с. 34.
35. Марьяхин Р. Х., Езрец В. А., Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. Там же, с. 43.
36. Вигалок Р. В., Палихов Н. А., Вигдергауз М. С. *Кристаллография*, 1973, т. 17, с. 837.
37. Вигалок Р. В., Вигдергауз М. С. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, с. 715, 718.
38. Габитова Р. К., Вигдергауз М. С. *Ж. физ. химии*, 1974, т. 51, с. 1205.
39. Езрец В. А., Гарусов А. В., Вигдергауз М. С. В сб.: *Новые сорбенты для молекулярной хроматографии*. М.: 1976, с. 19.
40. Вигдергауз М. С., Габитова Р. К., Вигалок Р. В., Новикова И. Р. *Зав. лаб.*, 1979, т. 45, с. 894.
41. Зеленкова Н. Ф., Панина Л. И., Сакодынский К. И. В сб.: *Новые сорбенты для молекулярной хроматографии*. М.: Изд. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976, с. 19.

42. Зеленкова Н. Ф., Панина Л. И., Сакодынский К. И. Там же, 1978, с. 52.
43. Witkiewicz Z., Suprunowicz Z., Dabrowski R. J. Chromatogr., 1979, v. 175, p. 37.
44. Grushka E., Solsky J. E. Anal. Chem., 1973, v. 45, с. 1836.
45. Kraus G., Seifert K., Schubert H. J. Chromatogr., 1974, v. 100, p. 101.
46. Bocquet J. E., Pommier C. Ibid., 1978, v. 166, p. 357.
47. Witkiewicz Z., Pietrzyk M., Dobrowski R. Ibid., 1979, v. 177, p. 189.
48. Taylor P. J., Sherman P. L. J. Liquid Chromatogr., 1979, v. 2, p. 1271.
49. Tesarik K., Frucka J., Chyczy S. J. Chromatogr., 1978, v. 148, p. 223.
50. Hall M., Mallen D. N. B. Ibid., 1976, v. 118, p. 268.
51. Zielinski W. L., Johnstan K., Muschik G. M. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 907.
52. Wasik S., Chesler S. J. Chromatogr., 1976, v. 122, p. 451.
53. Janini G. M., Muschik G. M., Schroeder J. A., Zielinski W. L. Anal. Chem., 1976, v. 48, p. 1879.
54. Janini G. M., Shaikh B., Zielinski W. L. J. Chromatogr., 1977, v. 132, p. 136.
55. Pailer M., Hložek V. Ibid., 1976, v. 128, p. 163.
56. Witkiewicz Z., Wacławczyk A. Ibid., 1979, v. 173, p. 43.
57. Janini G. M., Johnston K., Zielinski W. L. Anal. Chem., 1975, v. 47, p. 670.
58. Bocquet J. F., Pommier C. J. Chromatogr., 1976, v. 117, p. 315.
59. Kraus G., Kolbe A. Ibid., 1978, v. 107, p. 317.
60. Martire D. E., Nikolic A. Ibid., 1979, v. 179, p. 401.
61. Zielinski W., Freeman D. H., Martire D. E., Chow L. C. Anal. Chem., 1970, v. 42, p. 176.
62. Willey D. G., Brown G. H. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 99.
63. Jeknavorian A. A., Barry E. F. J. Chromatogr., 1974, v. 101, p. 299.
64. Jeknavorian A. A., Barret P., Waterson A. C., Barry E. F. Ibid., 1975, v. 107, p. 317.
65. Kelker H. Ibid., 1975, v. 112, p. 163.
66. Резников С. А., Бурлакова Г. А., Кудряшова Г. П., Полюхов В. В. В сб.: Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск: Иркутский политех. ин-т, 1978, с. 189.
67. Chow L. C., Martire D. E. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1971, v. 14, p. 293.
68. Taylor P. J., Culp R. A., Lochmuler G. H., Rogers L. B., Barral E. M. Separ. Sci., 1971, v. 6, p. 841.
69. Taylor P. J., Ntukagu A. O., Matcalisharon S., Rogers L. B. Ibid., 1973, v. 8, p. 245.
70. Езрец В. А., Гарусов А. В., Вигдергауз М. С. В сб.: Успехи газовой хроматографии. Казань: ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 1978, с. 77.
71. Vetrova Z. P., Vyakhirev D. A., Karabanov N. T., Maidatsenko G. G., Jashin J. I. Chromatographia, 1975, v. 8, p. 643.
72. Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Яшин Я. И. Коллоид. ж., 1975, т. 37, с. 946.
73. Мокеев В. Я., Баранник И. Д., Беляков В. Н. Сб. научных трудов ВНИИ Люминофоров и особо чистых веществ. Ставрополь, 1970, с. 98.
74. Vetrova Z. P., Karabanov N. T., Jashin J. I. Chromatographia, 1977, v. 10, p. 341.
75. Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Яшин Я. И. ДАН СССР, 1980, т. 250, с. 1165.
76. Габитова Р. К., Вигдергауз М. С. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1205.
77. Serpinet J. J. Chromatogr., 1973, v. 77, p. 289.
78. Chistykov I. G., Schabischev L. C., Jarenov R. J., Gusakova L. A. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1969, v. 7, p. 279.
79. Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Яшин Я. И., Майдаченко Г. Г., Шабышев Л. И. В сб.: Жидкие кристаллы и их применение. Иваново, Межвузовский сб., 1980, с. 107.
80. Sackmann H., Demus D. Mol. Cryst., 1966, v. 2, p. 81.
81. Головня Р. В., Арсентьев Ю. А. Успехи химии, 1973, т. 4, с. 2221.
82. Анвар Б. И. В сб. Итоги науки и техники. Хроматография, М.: Изд. ВИНТИ, 1974, т. 1, с. 108.
83. Головня Р. В., Мишарина Т. А. Успехи химии, 1980, т. 69, с. 171.
84. Pohrschneider L. J. Chromatogr., 1966, v. 22, p. 6.
85. McReynolds W. O. J. Chromatogr., Sci., 1971, v. 8, p. 685.
86. Ветрова З. П., Карабанов Н. Т., Линькова И. В., Яшин Я. И. Коллоид. ж., 1979, т. 41, с. 975.
87. Brown J. J. Chromatogr., 1963, v. 10, p. 284.
88. Rohrschneider L. Ibid., 1969, v. 39, p. 383.
89. Wehrli A., Kovats E. Helv. Chim. Acta, 1959, v. 42, p. 2709.
90. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный хроматографический анализ. М.: Наука, 1978, с. 129.
91. Вигдергауз М. С., Габитова Р. К., Вигалок Р. В., Новикова И. Р. Зав. лаб., 1979, № 10, с. 894.
92. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967, с. 40.
93. Подъячева Г. М., Вигдергауз М. С. Ж. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 1080.
94. Ступина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977, с. 107.